

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Express Mail Label Number: EU907987367US

Date of Mailing: January 26, 2004

CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10

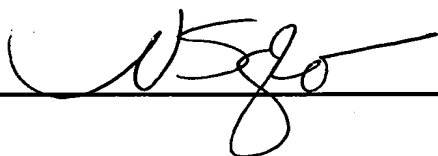
I hereby certify that on the date indicated above, this NEW UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL and the papers indicated as enclosed therein, of:

**Inventors: Johannes HIMMICH
Ulrike REPLOEG
Werner SKRYPZAK
Dennis MILLER**

Title: AQUEOUS LIQUID DETERGENT DISPERSIONS

is being deposited with the United States Postal Service as "Post Office to Addressee"
Express Mail addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria,
VA 22313-1450, Mail Stop: Patent Application in accordance with 37 CFR 1.10.

Vicki L. Sgro



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 03 130.8

Anmeldetag:

28. Januar 2003

Anmelder/Inhaber:

Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen

IPC:

C 11 D 1/62

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Schäfer

Beschreibung

5 Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen

Flüssigwaschmittel in disperser Form auf wässriger Basis, enthaltend Tenside, quaternäres Alkyldimethylhydroxyethyl-ammoniumsalz und/oder Alkylmethylbishydroxyethylammoniumsalz, einen oder mehrere Elektrolyte und einen oder
10 mehrere Builder.

Durch Zusatz von Hydroxyethyl-Quats zu einer wässrigen Lösung aus Tensiden, Elektrolyten und Builder wird eine sehr stabile Dispersion mit gutem
Waschvermögen und günstigem Viskositätsverhalten erhalten.

- 15 Flüssige Waschmittel haben gegenüber festen, pulverförmigen oder teilchenförmigen Produkten einige anwendungstechnische Vorteile. Sie lassen sich leicht abmessen, lösen sich schnell im Waschwasser und können in konzentrierten Lösungen oder Dispersionen auf verschmutzte Stellen der zu waschenden Textilien aufgebracht werden. Darüber hinaus kann man in flüssige
20 Waschmittelformulierungen Substanzen einbauen, die sich bei Trocknungsvorgängen zersetzen würden und für feste Mittel nicht geeignet sind. In klaren Flüssigwaschmittel-Formulierungen können infolge begrenzter Löslichkeit nur begrenzte Mengen löslicher Inhaltsstoffe, z.B. Builder und Tenside, eingearbeitet werden und dementsprechend muss im Waschgang höher dosiert werden, um auch
25 bei hohen Wasserhärten und entsprechender partieller Inaktivierung der anionischen Tenside eine gute Waschleistung sicherzustellen.

- In Flüssigwaschmittel-Dispersionen können sehr viel größere Mengen an Inhaltsstoffen eingesetzt werden und damit kann eine Verminderung der Dosierung pro Waschgang erzielt werden. Zudem erlauben Flüssigwaschmittel-Dispersionen
30 die Verwendung von nur schlecht wasserlöslichen Inhaltsstoffen. Des weiteren haben Flüssigwaschmittel-Dispersionen in der Regel deutlich höhere Viskositäten als klare Flüssigwaschmittel-Formulierungen.

Flüssigwaschmittel-Dispersionen tendieren auf der anderen Seite zur Phasentrennung bei längeren Lagerzeiten und größeren Temperaturschwankungen.

So erfahren manche Produkte eine Trennung beim Lagern, andere beim Kühlen und lassen sich nicht leicht wieder dispergieren. In manchen Fällen ändert sich die Viskosität des Produktes, das entweder zu dick und nicht mehr fließfähig wird oder zu wässrig dünn erscheint.

5

Es stellte sich die Aufgabe, flüssig-disperse Waschmittelformulierungen zu bereiten, die neben einem guten Reinigungsvermögen über lange Zeiträume und auch bei großen Temperaturschwankungen keine Phasentrennung zeigen, ein günstiges rheologisches Verhalten aufweisen und kostengünstig hergestellt werden können.

10

In EP 170 091 werden disperse Flüssigwaschmittel auf wässriger Basis beansprucht, enthaltend lineares Alkylbenzolsulfonat, Kalium- oder Natriumtripolyphosphat und einen festen Builder. Die Formulierungen zeichnen sich dadurch aus, dass in Gegenwart des Elektrolyten die Löslichkeit des Tensides in Wasser reduziert wird und dieses infolge des Aussalzeffektes dispergiert in der wässrigen Phase vorliegt.

15

Eigene Untersuchungen zeigen, dass Tenside mit besserer Wasserlöslichkeit im Vergleich zu Alkylbenzolsulfonat, beispielsweise sek. Alkansulfonate, in Gegenwart von Elektrolyten einen geringen Aussalzeffekt zeigen und sich folglich nicht in gleicher Weise als Dispersionen formulieren lassen.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zusatz geringer Mengen einer quaternären Alkylhydroxyethylammoniumverbindung zu einer wässrigen Mischung, enthaltend anionische Tenside, Builder und gegebenenfalls Elektrolyte, die Phasenstabilität und Löslichkeit von Flüssigwaschmittel-Dispersionen verbessert werden kann.

25

Neben der verbesserten Lagerstabilität wurde für spezielle Anschmutzungen, insbesondere gegenüber öl- oder fetthaltigen Flecken, eine bessere Waschleistung der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel-Dispersionen gefunden.

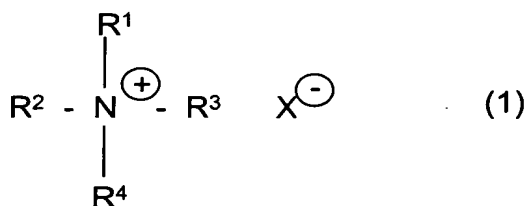
30

Gegenstand der Erfindung sind wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen, die im wesentlichen

5 bis 35, vorzugsweise 5 bis 25, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid
10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Builder,

- 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 7, insbesondere 0 bis 4 Gew.-% Elektrolyten und 0,1 bis 10 Gew.-% quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz enthalten, wobei das Gew.-%-Verhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz 50:1 bis 2:1, vorzugsweise 30:1 bis 2:1, insbesondere 15:1 bis 2:1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bevorzugt quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz gemäß der Formel 1



10

- wobei R^1 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^2 für eine Methylgruppe, R^3 für eine Methylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-\text{A}(\text{OA})_n\text{-OH}$ steht, wobei A eine $-\text{C}_2\text{H}_4$ - und/oder $-\text{C}_3\text{H}_6$ -Gruppe und n eine Zahl von 0 bis 20 sein kann, R^4 für eine Gruppe der Formel $-\text{A}(\text{OA})_n\text{-OH}$ steht und X ein Anion bedeutet, X ist beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Acetat, Citrat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Polyphosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder ein Anion der Formeln R^6SO_3 , R^7SO_4 oder R^6COO , worin R^6 und R^7 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, vorzugsweise $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ -Alkyl, und R^7 zusätzlich auch $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylphenyl bedeuten.

- Besonders bevorzugt als Verbindung der Formel (1) ist quaternäres $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchlorid oder -methosulfat.

- Als anionische Tenside kommen in Betracht vor allem sek. Alkansulfonate, aber auch Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, -carboxylate, -phosphate, -sulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten

Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

Sekundäre Alkansulfonate

- 5 Sekundäre Alkansulfonate sind Tenside der Formel $R-SO_3M$, deren Alkylgruppe R gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt ist und die auch Hydroxylgruppen tragen können, wobei die endständigen Kohlenstoffatome der Alkylkette keine Sulfonatgruppe aufweisen.

Bevorzugt sind sekundäre Alkansulfonate mit linearen Alkylgruppen mit 9 bis 25

- 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 13 bis 17 Kohlenstoffatomen. Gegenion M kann Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-Alkanol-Ammonium, Calcium-, Magnesiumion oder Mischungen daraus sein. Bevorzugt sind Natriumsalze der sekundären Alkansulfonate.

15

Alkylestersulfonate

Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C_8-C_{20} -Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO_3 sulfoniert werden. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder Palmölfettsäure.

20

Alkylsulfate

Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $ROSO_3M$, worin R bevorzugt einen $C_{10}-C_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder

Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen $C_{12}-C_{18}$ -Alkyl-

- 25 oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und

Dimethylpiperidiniumkation und quatäre Ammoniumkationen, abgeleitet von

- 30 Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen.

Alkylketten mit $C_{12}-C_{16}$ sind dabei bevorzugt für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. $50^\circ C$) und Alkylketten mit $C_{16}-C_{18}$ bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. $50^\circ C$).

Alkylethersulfate

Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel

$\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, worin R einen unsubstituierten C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C_{12} - C_{20} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest,

- 5 besonders bevorzugt einen C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes
- 10 Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-
- 15 (1,0)-sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und

- 20 Reinigungsmitteln sind, sind C_8 - C_{24} -Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, primäre
- Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie
- 25 Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C_{12} - C_{18} -Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C_{12} - C_{18} -Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von
- Alkyloliglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate
- 30 wie die der Formel $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$ worin R ein C_8 - C_{22} Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen dispersen Flüssigwaschmittel enthalten als weitere Komponente einen oder mehrere Builder.

Als organische und anorganische Builder eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden

- 5 vermögen. Builder wie Orthophosphate und kondensierte Phosphate, z.B. Pyrophosphate, Triphosphate, Tetraphosphate, Polyphosphate und Metaphosphate, sowie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe sind bevorzugt. Besonders geeignet sind Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind
- 10 Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Neben Phosphaten und Zeolithen werden auch bevorzugt Schichtsilikate und amorphe Silikate sowie
- 15 Carbonate und Hydrogencarbonate eingesetzt.

Brauchbare organische Builder sind beispielsweise Citronensäure, Nitriloacetat (NTA) sowie Ethylendiamintetraessigsäure die bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzt werden, und Phosphon- und Polyphosphonsäuren. Analog hierzu können

- 20 auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure, sowie Polyasparaginsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der
- 25 Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million
- 30 besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere. Als Phosphonate kommen beispielsweise Acetodiphosphonate, Aminotrismethylenphosphonate und Ethylentetramethylenphosphonate in Frage.

Unter „Elektrolyte“ werden nicht-grenzenflächenaktive, wasserlösliche, ionische Verbindungen verstanden, die die Löslichkeit oder die Micellkonzentration von Tensiden in der wässrigen Formulierung herabsetzt und einen „Aussalz-Effekt“ bewirkt. Geeignet sind Alkali- oder Ammoniumchloride, -nitrate, -phosphate, -carbonate, -sulfate, -silikate, acetate, citrate oder -polyphosphate. Bevorzugt eingesetzt werden Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Pentanatriumtriphosphat und Pentakaliumtriphosphat.

Die erfindungsgemäßen dispersen Flüssigwaschmittel können zusätzlich zu den anionischen Tensiden noch nichtionische, amphotäre, aber auch kationische Tenside enthalten.

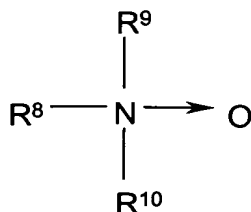
Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides („Narrow Range Ethoxylates“) oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides („Broad Range Ethoxylates“) aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C₁₁-C₁₅ linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C₁₂-C₁₄-linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

Darüber hinaus kommen erfindungsgemäß auch andere bekannte Typen von nichtionischen Tensiden in Frage, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Fettalkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen in der Alkylkette sowie von Alkylphenolen mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol oder Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem

Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin, aber auch Fettsäurepolyhydroxyamide und Fettsäureamidoalkoxylate.

Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide

5 der Formel



eingesetzt werden, worin R^8 eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder

Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome;

R^9 ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon; R^{10} ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3

Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3

Ethylenoxideinheiten. Die R^{10}/R^9 -Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

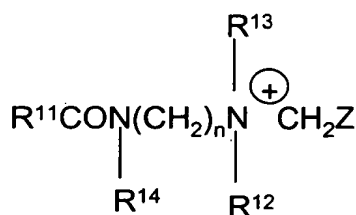
Diese Aminoxide umfassen besonders C_{10} - C_{18} -Alkyldimethylaminoxide und C_8 - C_{12} -Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

Beispiele für amphotäre Tenside, die in den Formulierungen der vorliegenden Erfindung Einsatz finden können, sind vor allem solche, die als Derivate von

aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und in denen einer der

aliphatischen Substituenten zwischen 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine anionische, wasserlösliche Gruppe, wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat enthält. Amphotäre Tenside in diesem Zusammenhang schließen

amphotäre Imidazolinium-Tenside ein, wie sie in der nachfolgenden Formel dargestellt sind:



worin R^{11} $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -Alkyl oder Alkenyl, bevorzugt $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$, R^{12} Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, R^{13} eine Gruppe der Formeln $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$, R^{14} Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$, Z CO_2M oder $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ bedeutet, n ist 2 oder 3, bevorzugt 2, M ist Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniak oder Alkanolammonium.

10 Bevorzugte amphotäre Tenside der obigen Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele dieser Verbindungen schließen Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocaboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat ein.

15 Weitere bevorzugte amphotäre Tensid sind Alkyldimethylbetaine, Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest, der linear oder verzweigt sein, mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Genagen® vermarktet.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäurealkanolaminester-Salze und Dialkylaminopropylaminester-Salze.

25

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel können die für diese Produkte üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren,

30 optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren,

Lösungsvermittler, Hydrotrope, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestriermittel, Korrosionsinhibitoren und Antioxidantien enthalten.

- 5 Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Nonanoylcaprolactamphenylsulfonatester (APES), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Acyloxybenzolsulfonate (z.B. Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS)),
 - 10 Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcycansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH) und Nitrilotriacetat (NTA), sowie Ammoniumnitrile ("Nitrilquats"), die in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat,
 - 15 Percarbonate, Alkalipersulfate, -persilicate und -percitrate, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden. Zusätzlich oder alternativ können Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Der Zusatz geringer Mengen
 - 20 bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten, beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten, sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann vorteilhaft sein.
- Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure und deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder
- 25 gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Ebenso eignen sich substituierte Diphenylstyryle, z.B. Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.
 - 30 Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke und Cellulose sowie deren Derivate, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, z.B. Aldehydstärken.

Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz),

- 10 Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose in Mengen von 0,3 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das fertige Mittel eingesetzt.

- 15 Als Farbübertragungsinhibitoren eignen sich Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol. Auch Farbschutzadditive wie z.B. quaternäre Polyaminderivate, kationische Methylolamide oder Formaldehydkondensationsprodukte, können eingesetzt werden.

20

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren

Fettsäurealkylesteralkoxylate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse,

- 25 Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen.

Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

30

Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettige und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere

bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in

- 5 Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0.5 : 1 bis 1.2 : 1, wobei die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat)
- 10 und 1-Methoxy-2-propanol.

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-,

15 Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

- 20 Ebenso geeignet sind Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure, wie in EP 1060142, EP 1028129, EP 1116733 und Hostacerin® AMPS beschrieben.

Als Hydrotrope eignen sich beispielsweise Natriumtoluolsulphonat, Natriumcumolsulphonat, Natriumxylolsulphonat, Alkanphosphonsäuren und

25 Alkenyldicarbonsäuren sowie deren Anhydride.

- Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen und Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 3 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in
- 30 Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP),

Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) eingesetzt werden.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol,

- 5 Formaldehydlösung, Parabene, Isothiazolinone, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel kann durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, erfolgen.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf einzuschränken. Alle Prozentangaben verstehen sich als Gewichtsprozent.

15

Beispiele:

- 20 1. Formulierungen I (* Vergleichsbeispiele)

Inhaltsstoffe	Gehalt [%]					
	1*	2*	3	4	5	6
LAS	9	—	—	—	—	—
Alkylsulfat	1	1	1	1	—	—
TEA	0,5	0,5	0,5	0,5	—	—
Hostapur SAS	—	9	9	9	9	9
Genapol DU 030	2	2	2	2	2	2
STPP	14	14	14	—	14	14
PTPP	—	—	—	14	—	—
Natriumdisilikat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Praepagen HY	—	—	2,0	1,0	0,8	1,4
KCl	—	—	—	—	2,3	—

K ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	2,0
Opt. Aufheller	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Enzym (Cellulase)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Viskosität [mPa·s]	2750	—	2200	950	1650	1650
(Brookfield RVT, 20 rpm, 22°C)	(Spdl 3)	—	(Spdl 3)	(Spdl 3)	(Spdl 3)	(Spdl 3)

2. Lagertest mit Formulierungen I

5	Bedingungen	1*	2*	3	4	5	6
	RT, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok	ok	ok
	40°C, 28 Tage	zwei Phasen	zwei Phasen	ok	ok	ok	ok
	5°C, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok	ok	ok

10

ok = homogene Dispersion, keine Phasentrennung beobachtbar

3. Waschversuche mit Formulierungen I

15	Bedingungen:	LINITEST
	Temperatur:	40°C
	Waschzeit:	30 min
	Wasserhärte:	12 °d
	Dosierung:	10 g/l

	Testgewebe	Remission (457 nm, UV-Filter) [%]				
20		1*	3	4	5	6
	Rotwein	51	51	50	51	51
	Kaffee	57	58	58	59	59
	Tee	43	43	43	-	-
25	Chlorophyll/Pflanzenöl	43	42	42	41	41
	Pigment/Öl	48	49	48	n.d.	n.d.
	Hautfett	57	58	58	58	60

Blut/Milch/Tusche	34	34	33	31	32
Kakao	38	39	39	-	-

5 4. Formulierungen II (* Vergleichsbeispiele)

Inhaltsstoffe	Gehalt [%]			
	1*	7*	8	9
LAS	9	—	—	—
Alkylsulfat	1	—	—	—
TEA	0,5	—	—	—
Hostapur SAS	—	9	9	9
Genapol UD 030	2	1	1	1
STPP	14	12	12	12
PTPP	—	—	—	—
Natriumdisilikat	0,5	0,5	0,5	0,5
Praepagen HY	—	—	2,1	1,5
KCl	—	—	—	2,0
K ₂ SO ₄	—	—	—	—
Opt. Aufheller	0,1	0,05	0,05	0,05
Enzym (Cellulase)	0,25	0,25	0,25	0,25
Viskosität [mPa·s]	2750	—	680	740
(Brookfield RVT, 20 rpm, 22°C)	(Spdl 3)	—	(Spdl 2)	(Spdl 2)

5. Lagertest mit Formulierungen II

10

Bedingungen	1*	7*	8	9
RT, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok
40°C, 28 Tage	zwei Phasen	zwei Phasen	ok	ok
5°C, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok

15

ok = homogene Dispersion, keine Phasentrennung beobachtbar

6. Waschversuche mit Formulierungen II

- 5 Bedingungen: LINITEST
 Temperatur: 40°C Waschzeit: 30 min Wasserhärte: 12 °d
 Dosierung: 10 g/l

10	Testgewebe	Remissionsdifferenz (457 nm, UV-Filter) [%]			
		1*	7*	8	9
	Lippenstift	14	12	20	20



Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen mit sek. Alkansulfonat und quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz deutliche Vorteile in der Waschleistung an bestimmten Anschmutzungen gegenüber den Vergleichsbeispielen haben.

15

7. Herstellung der Formulierungen im Labor

- 20 In einem Becherglas wird zunächst der optische Aufheller mit dem nichtionischen Tensid Genapol UD 030 mit einem Glasstab angeteigt, dann falls erforderlich Alkylsulfat und TEA zugemischt und anschließend das Hostapur SAS 60 ebenfalls mit einem Glasstab eingerührt (Mischung 1).



- 25 In einem zweiten Becherglas wird die benötigte Menge VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren mit einem Magnetrührer zunächst 9 % STPP bzw. PTPP gelöst (Mischung 2).

- 30 Die klare Mischung 2 wird anschließend mit einem Glasstab in die Mischung 1 eingerührt, bis sich keine Teilchen der Tensidphase mehr an der Wandung des Becherglases befinden.

Danach wird die resultierende Mischung so lange mit einem Magnetrührer weitergerührt, bis sich eine homogene Dispersion bildet. Dabei wird die restliche

Menge STPP bzw. PTPP (3 % bzw. 5 %) und anschließend das Natriumdisilikat zugegeben.

Nach Korrektur des pH-Wertes auf einen Wert von pH 8.3 wird die erforderliche

- 5 Menge Praepagen HY und Kaliumsalz eingerührt. Zum Schluss wird die Cellulase untergemischt und eventuell verdampftes VE-Wasser ersetzt.

Chemische Bezeichnung der eingesetzten Handelsprodukte

10	LAS	lineares C _{12/14} -Alkylbenzolsulfonat
	Alkylsulfat	C _{12/14} -Alkylsulfat
	TEA	Triethanolamin
	Hostapur SAS	sek. C ₁₃₋₁₇ -Alkansulfonat
	Genapol DU 030	C ₁₁ -Oxalkoholpolyglykolether, 3EO
15	STPP	Natriumtripolyphosphat
	PTPP	Kaliumtripolyphosphat
	Praepagen HY	C _{12/14} -Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchlorid

Patentansprüche

1. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen, die im wesentlichen 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% anionisches Tensid
- 5 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Builder, 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% Elektrolyten und 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz enthalten, wobei das Gew.-%-Verhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz 50:1 bis 2:1 beträgt.
- 10 2. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend sek. Alkansulfonat als anionisches Tensid.
3. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend
- 15 C₁₃-C₁₇-sek. Alkansulfonat-Na-Salz als anionisches Tensid.
4. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend C₁₂-C₁₄-Alkyldimethyl-hydroxyethyl-ammonium-chlorid oder -methosulfat als quaternäres Alkylhydroxyethyl-ammonium-salz.
- 20 5. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid enthalten.
6. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass sie 5 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid enthalten.
7. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 40 Gew.-% Builder enthalten.
- 30 8. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 30 Gew.-% Builder enthalten.
9. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 7 Gew.-% Elektrolyt enthalten.

10. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 4 Gew.-% Elektrolyt enthalten.

5 11. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammonium-Salz 30:1 bis 2:1 beträgt.

10 12. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammonium-Salz 15:1 bis 2:1 beträgt.

13. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Zusammenfassung

Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen

- 5 Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen werden beansprucht, die im wesentlichen
- 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% anionisches Tensid
 - 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Builder,
 - 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% Elektrolyten und
- 10 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz enthalten, wobei das Gew.-%-Verhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz 50:1 bis 2:1 beträgt.